

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-283876

(43)Date of publication of application : 31.10.1997

(51)Int.Cl.

H05K 1/03
B32B 15/08
C08K 5/04
C08L 61/14
C08L 61/14
C08L 61/34
C08L101/00

(21)Application number : 08-090817

(71)Applicant : HITACHI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 12.04.1996

(72)Inventor : SATO YOSHINORI
KAMOSHITA SHINICHI
AIZAWA TERUKI

(54) LAMINATED BOARD FOR PRINTED WIRING BOARD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a laminated board for a printed wiring substrate of high Tg, high wet-resistant, heat-resistant property and high reliability at low cost.

SOLUTION: This laminated board comprises a layer in which thermosetting resin composition varnish containing thermosetting resin is impregnated and hardened in a fiber quality base material and a circuit metal layer, and a thermosetting resin composition is a resin composition containing thermosetting resin having a dihydrobenzooxazine ring, a halogen compound and cross-linked elastomer is which a part of a structure unit of a main chain is bridged among the structure units.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

25.06.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

THIS PAGE LEFT BLANK

[Claim(s)]

[Claim 1] The laminate for printed wired boards characterized by to be the thermosetting resin and (b) halogenation compound with which a thermosetting resin constituent has (a) dihydrobenzoxazine ring, and a resin constituent containing the bridge formation elastomer over which a part of structural unit of the (c) principal chain constructed the bridge by the structural unit comrade in the laminate for printed wired boards which becomes a fiber base material from the layer and the metal layer for circuits containing thermosetting resin which come to carry out sinking-in hardening of the thermosetting resin constituent varnish.

[Claim 2] The laminate for printed wired boards according to claim 1 which the hardening accelerator and the coupling agent contain further in the thermosetting resin constituent.

[Claim 3] It has the structural unit (B) expressed with the structural unit (A) and the following formula (B) as which the thermosetting resin which has a dihydrobenzoxazine ring is expressed in the following type (A) in 1 molecule. When each structural unit is combined through a direct or organic radical, the mole ratios of (A)/(B) are $1 / 0.25 - 1/9$ and the number of m and structural units (B) is set to n for the number of the structural units in 1 molecule (A), The laminate for printed wired boards according to claim 1 or 2 which is thermosetting resin which is $m \geq 1$, $n \geq 1$, and $10 \geq m+n \geq 2$.

[Formula 1]

(R1 in a formula is the phenyl group permuted by a methyl group, the cyclohexyl radical, the phenyl group, the alkyl group of at least one carbon numbers 1-3, or the alkoxy group, and the hydrogen of the ring of (A) and (B) may be permuted by the alkyl group, alkoxy group, or halogen atom of carbon numbers 1-3 except for one of the ortho positions of the hydroxyl of (A).)

[Claim 4] Prepreg which comes to sink into a fiber base material in the varnish of a thermosetting resin constituent according to claim 1.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the laminate for printed wired boards which is excellent in moisture-proof thermal resistance, dependability, etc.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, expansion of the class of electronic equipment is being enhanced and small and lightweight-ization are desired not only for computer relation but for an automatic controller, measuring equipment, communication equipment, an office machine, etc. The printed wired board used for these devices has the multilayer printed wiring board in

use which consists of 4-10 layers, and since it corresponds to high density assembly, thin form-ization of board thickness is attained with fine patternizing.

[0003] Moisture-proof thermal resistance and dependability are mentioned to the property required of this printed wired board. Therefore, high Tg, high thermal resistance, low absorptivity, and high mechanical strength are required also for the resin used for the laminate for printed wired boards. Since it corresponds to this demand, amelioration of an epoxy resin, polyimide resin, isocyanate resin, the resin that has a triazine ring, etc. are used.

[0004] Generally, the laminate for printed wired boards lays the prepreg which sank in and dried the thermosetting resin varnish with metallic foils, such as necessary number of sheets and copper foil, on top of fiber base materials, such as paper, a glass fabric, a nonwoven glass fabric, textile fabrics of a synthetic fiber, and a nonwoven fabric, and is molded by heating under pressure and manufactured with a press.

[0005] In order to raise the engine performance of the laminate for printed wired boards especially moisture-proof thermal resistance, and dependability, the engine performance of the thermosetting resin to be used must be raised. However, although resin, such as polyimide resin, is highly efficient, since the price is high, a limitation is located in the range which can be used.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention aims at offering the laminate for printed wired boards of high Tg, high moisture-proof thermal resistance, and high-reliability by low cost.

[0007] As resin for printed wired boards, this invention persons furthered researches and developments variously paying attention to the thermosetting resin which has a dihydrobenzoxazine ring as resin which has high Tg, high thermal resistance, low absorptivity, and high mechanical strength, though it was low cost. Consequently, the resin which has the dihydrobenzoxazine ring which has specific structure was excellent in an electrical property, moisture-proof thermal resistance, and mechanical strength, and found out that it was promising as resin for printed wired boards.

[0008] However, the resin which has a dihydrobenzoxazine ring is a little deficient in fire retardancy and an adhesive property, and cannot say them with it being enough as resin for printed wired boards. Moreover, a hardening reaction is comparatively slow and there is a trouble that productivity is bad.

[0009] This invention is made in order to solve such a trouble.

[0010]

[Means for Solving the Problem] That is, this invention offers the laminate for printed wired boards characterized by to be the thermosetting resin and (b) halogenation compound with which a thermosetting-resin constituent has (a) dihydrobenzoxazine ring, and a resin constituent containing the bridge-formation elastomer over which a part of structural unit of the (c)

principal chain constructed the bridge by the structural unit comrade in the laminate for printed wired boards which becomes a fiber base material from the layer and the metal layer for circuits containing thermosetting resin which come to carry out sinking-in hardening of the thermosetting-resin constituent varnish.

[0011]

[Embodiment of the Invention] As thermosetting resin which has the dihydrobenzoxazine ring used for the thermosetting resin constituent of this invention, it has a dihydrobenzoxazine ring, and especially if it is resin hardened by the ring-opening-polymerization reaction of a dihydrobenzoxazine ring, it will not be limited. The compound which specifically has a polyhydric phenol, the hydroxyphenyl radical whose at least one of the ortho positions of hydroxyl is hydrogen, or a hydroxy phenylene group two in all or more in 1 molecule (It is hereafter called a polyfunctional phenolic compound.) Add in formaldehyde, such as formalin heated at 70 degrees C or more, and are 90-100 degrees C, 70-110 degrees C of mixture with the 1st class amine are made to react preferably for 20 minutes to 2 hours, and it is obtained by carrying out reduced pressure drying at the temperature of 120 degrees C or less after that.

[0012] As a polyfunctional phenolic compound, a catechol, a hydroquinone, resorcinol, Screw (2-hydroxyphenyl) methane, screw (4-hydroxyphenyl) methane, 4 and 4'-dihydroxy diphenylsulfone, 1, and 1-screw (4-hydroxyphenyl) ethane, p and p'-isopropylidene biphenol, 2, and 2-screw [4-(4'-hydroxy phenoxy) phenyl] propane, Tris (4-hydroxyphenyl) methane, 1 and 1, 1-tris (4-hydroxyphenyl) ethane, Phenol novolak resin, resol resin, phenol denaturation xylene resin, alkylphenol resin, a melamine phenolic resin, phenol denaturation polybutadiene, etc. are mentioned. Although especially these do not limit, what did not permute the ortho position of the hydroxyl used as the point constructing a bridge is desirable in respect of a hardening property, therefore in the case of phenol novolak resin, the rate of alt.is small, and it is desirable to use the so-called random novolak with comparatively small molecular weight, for example.

[0013] As the 1st class amine, permutation anilines, such as monomethylamine, cyclohexylamine, an aniline, a toluidine, and an anisidine, etc. are specifically mentioned. Hardening is inferior to thermal resistance in it, although the thermosetting resin obtained as it is fatty amine is quick. Hardening becomes slow although the thermal resistance of the hardened material which stiffened the thermosetting resin obtained as it is aromatic amine like an aniline is good.

[0014] Among the thermosetting resin which has a dihydrobenzoxazine ring, preferably It has the structural unit (B) expressed with the structural unit (A) expressed with the following type (A) in 1 molecule, and the following type (B). Each structural unit is combined through a direct or organic radical, and the thermosetting resin which the mole ratios of (A)/(B) are 1 / 0.25 - 1/9, and is $m \geq 1$, $n \geq 1$, and $10 \geq m+n \geq 2$ when setting the number of m and structural units (B) to

n for the number of the structural units in 1 molecule (A) is used.

[0015]

[Formula 2]

(R1 in a formula is the phenyl group permuted by a methyl group, the cyclohexyl radical, the phenyl group, the alkyl group of at least one carbon numbers 1-3, or the alkoxyl group, and the hydrogen of the ring of (A) and (B) may be permuted by the alkyl group, alkoxyl group, or halogen atom of carbon numbers 1-3 except for one of the ortho positions of the hydroxyl of (A).)

If m and n are within the limits of the above and are combined by stable association through the radical of chain length with between [beforehand suitable] a structural unit (A) and (B), the property of a hardened material will become good.

[0016] The structural unit (A) and the structural unit (B) are combined through a direct or organic radical. As an organic radical, an alkylene group and a divalent aromatic series radical are mentioned. As an example of an alkylene group, a with a carbon numbers of five or more long-chain alkylene group and the alkylidene radical expressed with $-CR_2H-$ (R_2 is a hydrogen atom, a methyl group, an ethyl group, a propyl group, an isopropyl group, a phenyl group, or a permutation phenyl group among a formula.) are mentioned. As a substituent of a permutation phenyl group, a methyl group, a methoxy group, and a carboxyl group are mentioned. Moreover, as a divalent aromatic series radical, a phenylene group, a xylylene radical, and a tolylene radical are mentioned. The above-mentioned organic radical may be inserted between [two or more] each structural unit.

[0017] the above-mentioned thermosetting resin -- the mole ratio of (A)/(B) -- desirable -- 1 / 0.25 - 1/9 -- it is 1 / 0.67 - 1/9 still more preferably. When out of range, this thing [that hardenability, mechanical strength, and thermal resistance fall] exists.

[0018] The thermosetting resin which has the above-mentioned dihydrobenzoxazine ring The compound which has the hydroxy phenylene group whose at least one of the ortho positions of hydroxyl is hydrogen two or more in 1 molecule (it is called the compound which has hereafter the hydroxy phenylene group which can react.) Add in formaldehyde, such as formalin heated at 70 degrees C or more, and are 90-100 degrees C, 70-110 degrees C of mixture with the 1st class amine are made to react preferably for 20 minutes to 2 hours, and it is obtained by carrying out reduced pressure drying at the temperature of 120 degrees C or less after that. In this reaction, it is important to use 0.2-0.9 mols and formaldehyde for the 1st class amine more than 2 double mol of the 1st class amine to one mol of hydroxyls of the compound which has the hydroxy phenylene group which can react.

[0019] As a compound which has the hydroxy phenylene group which can react, the various compounds which have a phenol nucleus partially can be used. Specifically, phenol novolak resin, resol resin, phenol denaturation xylene resin, xylylene denaturation phenol resin, alkylphenol resin, a melamine phenolic resin, phenol denaturation polybutadiene, etc. are mentioned.

[0020] The thermosetting resin which has this dihydrobenzoxazine ring is hardened without producing a by-product without using desirably 150 degrees C or more of catalysts and curing agents by heating at 170-220 degrees C.

[0021] The thermosetting resin which has the dihydrobenzoxazine ring used for this invention can also be used combining two or more kinds. Moreover, by processing preferably 80-180 degrees C of these thermosetting resin at 120-160 degrees C beforehand, precuring of the part can be carried out and the cure rate and melt viscosity at the time of shaping can also be adjusted.

[0022] Although it will not be limited as a halogenation compound of the (b) component blended with the thermosetting resin of the (a) component in the thermosetting resin constituent of this invention especially if it has fire retardancy, what has functional groups, such as a phenolic hydroxyl group in which a dihydrobenzoxazine ring or a dihydrobenzoxazine ring carries out ring breakage, and which it generates, and an epoxy group which reacts, is desirable. As a halogen, a bromine and chlorine are used preferably.

[0023] As this halogenation compound, there are deca. BUROMO biphenyl oxide, tetrabromobisphenol A (TBA), TBA epoxy oligomer, TBA polycarbonate oligomer, par chloro cyclo pentadecane, chlorendic acid, chlorinated paraffin, a bromination epoxy resin, etc. In this, the bisphenol A mold bromination epoxy resin is desirable also in a bromination epoxy resin. As for these halogenation compounds, it is desirable to blend so that the halogen content in a constituent total amount may become 1 - 30 % of the weight.

[0024] As a bromination epoxy resin, weight per epoxy equivalent is desirable and it is [it is 200-500 still more preferably, and] desirable 180-5000, and to blend so that 40 - 60% of the weight of a thing may be preferably used for a bromine content still more preferably 20 to 60% of the weight and a bromine content may become 2 - 20 % of the weight among a constituent total amount.

[0025] By blending such a halogenation compound, fire retardancy is securable, maintaining the property as a resin constituent for printed wired boards.

[0026] A hardening reaction takes time amount from B stage of prepreg, constraint arises for productivity, and since melt viscosity is high, un-arranging generates the prepreg using the resin which has a dihydrobenzoxazine ring to circuit embedding nature at the time of multilayer shaping. Then, it reacts with the phenolic hydroxyl group in which a dihydrobenzoxazine ring or a dihydrobenzoxazine ring carries out ring breakage and which it generates, and when viscosity

blends a low compound, for example, an epoxy resin etc., melt viscosity falls and hardening reaction time is shortened.

[0027] As a bridge formation elastomer which is the (c) component blended with said thermosetting resin in this invention, the bridge formation elastomer over which a part of structural unit of a principal chain constructed the bridge by the structural unit comrade is used. There are various kinds of approaches of constructing a bridge by a radical polymerization, ionic polymerization, condensation, the polyaddition, addition condensation, etc. in the elastomer comrade who introduced the functional group which can react to a part of structural unit of a principal chain as an approach of constructing a bridge in the structural unit comrade of the principal chain of an elastomer.

[0028] melanism -- it is an element with the toughness of a resin hardened material important for the bond strength to the processed copper-foil face, and in order to obtain sufficient bond strength, toughness is required of a resin hardened material with ultimate strength. toughness is improved maintaining the hardened material physical properties of a resin constituent by blending the above bridge formation elastomers with a thermosetting resin constituent -- making -- melanism -- the bond strength to the processed copper-foil face can be raised.

[0029] As a class of elastomer over which a bridge is constructed, elastomers, such as acrylonitrile-polybutadiene, a polyurethane system, a polyester system, a polyamide system, and a vinyl acetate system, are mentioned. As these elastomers, the homopolymer which consists of one kind of monomer, the block copolymer which consists of two or more kinds of monomers, a graft copolymer, random copolymers, and such mixture are mentioned. An acrylonitrile-butadiene copolymer elastomer is especially used preferably among these elastomers. A bridge formation elastomer is obtained by constructing a bridge as mentioned above in these elastomers. The particle system of a bridge formation elastomer has 10nm - 0.2 desirablenm. When the elastomer which has these structure of cross linkage is mixed [the thermosetting resin which has a dihydrobenzoxazine ring, and] and it hardens, unless condensation of a particle takes place, the sea-island type decentralized structure which maintained the selected particle diameter as it was can be acquired easily.

[0030] About an acrylonitrile-butadiene copolymer elastomer, a carboxyl group etc. is introduced into an elastomer principal chain, and what constructed the bridge by condensation etc. is used.

[0031] The blending ratio of coal of a bridge formation elastomer is 0.5 - 5 % of the weight still more preferably 0.1 to 50% of the weight preferably to the whole thermosetting resin. At less than 0.1 % of the weight, when it becomes difficult to raise toughness and it exceeds 50 % of the weight, a mechanical characteristic may fall sharply.

[0032] A coupling agent can be blended with the thermosetting resin constituent of this invention if needed. the thermosetting resin which has a dihydrobenzoxazine ring -- the

melanism in copper foil Peel reinforcement, especially a multilayering laminate -- although there is a fault that the bond strength to the processed copper-foil face is low, copper foil Peel reinforcement can be raised, maintaining a resin property by blending a coupling agent into a resin varnish. As a coupling agent, a silane coupling agent is desirable and a urea silane and a phenylamino silane are especially good. Loadings are 0.1 - 0.5 % of the weight still more preferably 0.1 to 2% of the weight preferably among a resin constituent.

[0033] Moreover, a curing agent and a hardening accelerator can be blended with a ** early ** sake for a hardening reaction at the thermosetting resin constituent used by this invention. loadings with few curing agents and hardening accelerators -- the setting time -- being shortened -- the physical properties of a hardened material -- effect -- not giving -- in addition -- and what a shelf life can maintain for a long time is used.

[0034] as a curing agent -- desirable -- novolak resin -- phenol novolak resin is mentioned still more preferably. Moreover, a dicyandiamide is also used preferably. The loadings of a curing agent are 0.5 - 15 % of the weight still more preferably 0.1 to 30% of the weight preferably among a resin constituent.

[0035] As a hardening accelerator, imidazole derivatives and amines are mentioned preferably. Loadings are 0.1 - 0.5 % of the weight still more preferably 0.1 to 2% of the weight preferably among a resin constituent.

[0036] Moreover, to the above-mentioned constituent, a filler, strengthening fiber, a release agent, a coloring agent, adhesives, a compatibilizer, etc. can also be added if needed.

[0037] In order to manufacture prepreg using the thermosetting resin constituent of this invention, first, a resin constituent is dissolved in solvents, such as a methyl ethyl ketone, 2-ethoxyethanol, DMF, or such mixture, and it considers as a thermosetting resin constituent varnish. Prepreg will be obtained if this thermosetting resin constituent varnish is sunk in and dried to fiber base materials, such as paper, a glass fabric, a nonwoven glass fabric, textile fabrics of a synthetic fiber, and a nonwoven fabric.

[0038] The laminate for printed wired boards of this invention is obtained by molding by heating under pressure with a multi-platen press on both sides of above-mentioned prepreg and an above-mentioned metallic foil with a necessary number-of-sheets pile and an end plate like the common laminate for printed wired boards. Compacting pressure is 10 - 80 kgf/cm² (0.1-7.8MPa), and temperature is performed at 120-250 degrees C, and is preferably performed under reduced pressure.

[0039]

[Example] Hereafter, although the example and its example of a comparison of this invention explain this invention still more concretely, this invention is not limited to these examples.

[0040] 1.9kg [of synthetic phenol of example 1(1) phenol novolak resin] and formalin (37% water solution) 1.0kg and 4g of oxalic acid were taught to five liter flasks, and it was made to

react at reflux temperature for 6 hours. Then, the interior was decompressed to 6666.1 or less Pa, and an unreacted phenol and water were removed. The obtained resin was 84 degrees C (ring and ball method) of softening temperatures, and the 3 - coenocyte / dicaryon ratios 82/18 (peak area ratio by gel permeation chromatography).

[0041] (2) 1.70kg (an equivalent for 16 mols of hydroxyls) of phenol novolak resin compounded by the introductory above of a dihydrobenzoxazine ring was mixed with aniline 0.93kg (ten mols), it agitated at 80 degrees C for 5 hours, and the uniform mixed solution was prepared. It added little by little, having taught formalin 1.62kg into 5 liter flasks, having heated at 90 degrees C, and having covered the novolak / aniline mixed solution here for 30 minutes. It maintained at reflux temperature for 30 minutes after addition termination, and to the appropriate back, it decompressed to 6666.1 or less Pa at 100 degrees C for 2 hours, condensation water was removed, and 71% of the hydroxyl which can react obtained the thermosetting resin formed into dihydrobenzoxazine ($m=3, n=7$).

[0042] In addition, the amount of hydroxyls which can react is computed as follows.

[0043] The thermosetting resin with which the dihydrobenzoxazine ring was introduced into all the hydroxyls that 1.70kg (an equivalent for 16 mols of hydroxyls) of phenol novolak resin compounded by the above (1) is made to react like aniline 1.4kg (16 mols) and formalin 2.59kg, and can react was compounded. A superfluous aniline and formalin were removed during desiccation and the yield of this thermosetting resin was 3.34kg. This shows that 14 mols of the hydroxyl of phenol novolak resin reacted and formed dihydrobenzoxazine.

[0044] It is presumed that ten of 14 mols of the hydroxyl which can react (= 71%) form into dihydrobenzoxazine from this the thermosetting resin obtained in the above (2).

[0045] (3) As opposed to the thermosetting resin in which the substrate for printed wired boards carried out the manufacture above-mentioned composition As the bisphenol A mold bromination epoxy resin (weight per epoxy equivalent 40, 48 % of the weight of bromine contents), and a curing agent, as a dicyandiamide and a coupling agent as a phenylamino silane and a bridge formation elastomer By the combination over which a part of double bond was made to construct a bridge and which shows an acrylonitrile-butadiene copolymer (trade name XER[by Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.]- 91, 20 % of the weight of acrylonitrile contents) with a particle diameter of 70nm in Table 1 MEK, 2-ethoxyethanol, and the varnish diluted with the mixed solvent (mixing ratio 6:2:2) of DMF were sunk into the thickness of 100 micrometers, and 200-micrometer glass fabrics, the solvent was volatilized with the dryer, and the pitch of 56 % of the weight and 42% of the weight of prepreg were obtained, respectively.

[0046] The laminating of the 35-micrometer electrolytic copper foil was carried out to a four-sheet pile and its outer layer, heating pressurization of the prepreg of these 200-micrometer glass fabrics was carried out on condition that 175 degrees C and 30 kgf/cm² in them for 90 minutes using the stainless steel end plate, and 0.8mm copper clad laminate was obtained.

Circuit-ized processing (melanism processing) was performed to this copper clad laminate, the prepreg of 100-micrometer glass fabrics has been arranged up and down, the laminating of the 35-micrometer electrolytic copper foil was carried out to that outer layer, heating pressurization was carried out on condition that 175 degrees C and 30 kgf/cm² for 90 minutes using the stainless steel end plate, and 4 lamellae was obtained. The property of this laminate is shown in Table 2 with other examples.

[0047]

[Table 1]

[0048]

[Table 2]

*1 It is *2 after 10-hour processing under 120 degree-C-water-vapor-pressure 1.2 atmospheric pressure. *3 according to UL-94 When it processes under 120 degree-C-water-vapor-pressure 1.2 atmospheric pressure and is immersed in a 260-degree C solder tub for 20 seconds, Processing-time *4 which does not show abnormalities Applied-voltage 50V are added between 0.3mm through holes between the bore diameter of 0.4mm, and a wall. Time amount *5 until it processes under the ambient atmosphere of the temperature of 85 degrees C, and 85% of humidity and an insulation resistance value is set to 108ohms or less 1.90kg of synthetic phenol of direction ***** example of 90 degrees 2(1) phenol novolak resin, Formalin (37% water solution) 1.15kg and 4g of oxalic acid were taught to five liter flasks, and phenol novolak resin was compounded like the example 1. The obtained resin was 89 degrees C (the **** method) of softening temperatures, and the 3 - coenocyte / dicaryon ratios 89/11 (peak area ratio by gel permeation chromatography).

[0049] (2) The dihydrobenzoxazine ring was introduced like the below installation example 1 of a dihydrobenzoxazine ring. As for the obtained thermosetting resin, the dihydrobenzoxazine

ring was introduced into 75% of hydroxyls to which phenol novolak resin can react.

[0050] (3) Copper clad laminate was manufactured like the manufacture example 1 of the substrate for printed wired boards. A property is shown in Table 2.

[0051] The thermosetting resin with which the dihydrobenzoxazine ring was introduced was compounded like the example 1 by combination of 1.70kg [of example 3 xylylene denaturation phenol resin] (trade name MIREKKUSU XL[by Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.]-225-3L) (equivalent for ten mols of hydroxyls), and aniline 0.52kg (5.6 mols), and formalin 0.91kg.

[0052] Furthermore, copper clad laminate was manufactured like the example 1. A property is shown in Table 2.

[0053] It replaced with example 4 aniline and the thermosetting resin with which the dihydrobenzoxazine ring was introduced was obtained like the example 1 below using mixture (aniline 0.70kg and toluidine 0.27kg). As for the obtained thermosetting resin, the dihydrobenzoxazine ring was introduced into 71% of the hydroxyl to which phenol novolak resin can react.

[0054] Furthermore, copper clad laminate was manufactured like the example 1. A property is shown in Table 2.

[0055] An elastomer was not added to the same thermosetting resin as example of comparison 1 example 1, but copper clad laminate was manufactured with the same configuration as an example 1 to it. A property is shown in Table 2.

[0056] To the same thermosetting resin as example of comparison 2 example 1, the bisphenol A mold bromination epoxy resin was not added, but copper clad laminate was manufactured with the same configuration as an example 1 to it. A property is shown in Table 2.

[0057]

[Effect of the Invention] The laminate for printed wired boards of this invention has fire retardancy, it has high Tg, high moisture-proof thermal resistance, high-reliability, and high bond strength and the outstanding property, and the industrial value is size very much.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-283876

(43) 公開日 平成9年(1997)10月31日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 5 K 1/03	6 1 0		H 0 5 K 1/03	6 1 0 H 6 1 0 S 6 1 0 T
B 3 2 B 15/08			B 3 2 B 15/08	J
C 0 8 K 5/04	K A M		C 0 8 K 5/04	K A M

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平8-90817

(22) 出願日 平成8年(1996)4月12日

(71) 出願人 000004455

日立化成工業株式会社
東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72) 発明者 佐藤 義則

茨城県下館市大字小川1500番地 日立化成
工業株式会社下館工場内

(72) 発明者 鴨志田 真一

茨城県下館市大字小川1500番地 日立化成
工業株式会社下館工場内

(72) 発明者 相沢 輝樹

茨城県下館市大字小川1500番地 日立化成
工業株式会社下館工場内

(74) 代理人 弁理士 穂高 哲夫

(54) 【発明の名称】 プリント配線板用積層板

(57) 【要約】

【課題】 高 T g、高耐湿耐熱性、高信頼性のプリント
配線板用積層板を低コストで提供する。【解決手段】 繊維質基材に熱硬化性樹脂を含有する熱
硬化性樹脂組成物ワニスを含浸硬化してなる層と回路用
金属層からなるプリント配線板用積層板において、熱硬
化性樹脂組成物が (a) ジヒドロベンゾオキサジン環を
有する熱硬化性樹脂と (b) ハロゲン化合物と (c)
主鎖の構造単位の一部が構造単位同志で架橋した架橋エ
ラストマーを含有する樹脂組成物であるプリント配線板
用積層板。

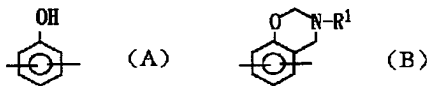
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 繊維質基材に熱硬化性樹脂を含有する熱硬化性樹脂組成物ワニスを含浸硬化してなる層と回路用金属層からなるプリント配線板用積層板において、熱硬化性樹脂組成物が (a) ジヒドロベンゾオキサジン環を有する熱硬化性樹脂と (b) ハロゲン化合物と (c) 主鎖の構造単位の一部が構造単位同志で架橋した架橋エラストマーを含有する樹脂組成物であることを特徴とするプリント配線板用積層板。

【請求項 2】 熱硬化性樹脂組成物に更に硬化促進剤及びカップリング剤が含有されている請求項 1 記載のプリント配線板用積層板。

【請求項 3】 ジヒドロベンゾオキサジン環を有する熱硬化性樹脂が 1 分子中に下記式 (A) で表される構造単位 (A) 及び下記式 (B) で表される構造単位 (B) を有し、各構造単位は直接に又は有機の基を介して結合しており、(A)/(B) のモル比が 1/0.25~1/9 であり、1 分子中の構造単位 (A) の数を m、構造単位 (B) の数を n とするとき、 $m \geq 1$ 、 $n \geq 1$ かつ $10 \geq m+n \geq 2$ である熱硬化性樹脂である請求項 1 又は 2 記載のプリント配線板用積層板。

【化 1】



(式中の R¹ はメチル基、シクロヘキシル基、フェニル基又は少なくとも 1 つの炭素数 1~3 のアルキル基若しくはアルコキシル基で置換されたフェニル基であり、

(A) 及び (B) の芳香環の水素は (A) のヒドロキシル基のオルト位の一つを除き、炭素数 1~3 のアルキル基若しくはアルコキシル基又はハロゲン原子で置換されていてもよい。)

【請求項 4】 請求項 1 記載の熱硬化性樹脂組成物のワニスを繊維基材に含浸してなるプリプレグ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、耐湿耐熱性、信頼性等に優れるプリント配線板用積層板に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、電子機器の種類は、拡大の一途を辿っており、コンピューター関連ばかりでなく、自動制御機器、測定機器、通信機器、事務用機器なども、小型、軽量化が望まれている。これらの機器に用いられるプリント配線板は、4~10 層からなる多層プリント配線板が主流であり、高密度実装に対応するため、ファインパターン化とともに、板厚の薄形化が図られている。

【0003】 このプリント配線板に要求される特性には、耐湿耐熱性、信頼性が挙げられる。従って、プリント配線板用積層板に用いられる樹脂にも、高 Tg、高耐

熱性、低吸水性、高機械強度が必要である。この要求に対応するため、エポキシ樹脂の改良や、ポリイミド樹脂、イソシアネート樹脂、トリアジン環を有する樹脂などが使用されている。

【0004】 一般にプリント配線板用積層板は、紙、ガラス布、ガラス不織布、合成繊維の織布、不織布等の繊維質基材に熱硬化性樹脂ワニスを含浸し乾燥したプリプレグを所要枚数、銅箔等の金属箔とともに重ね合わせて、プレスにて熱圧成形されて製造される。

【0005】 プリント配線板用積層板の性能、特に耐湿耐熱性、信頼性を向上させるためには、使用する熱硬化性樹脂の性能を向上させなければならない。しかしながら、ポリイミド樹脂等の樹脂は、高性能であるが価格が高いため、使用できる範囲に限界がある。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、高 Tg、高耐湿耐熱性、高信頼性のプリント配線板用積層板を低コストで提供することを目的とする。

【0007】 本発明者らは、プリント配線板用樹脂として、低コストでありながら、高 Tg、高耐熱性、低吸水性、高機械強度を有する樹脂としてジヒドロベンゾオキサジン環を有する熱硬化性樹脂に着目して種々、研究開発を進めた。その結果、特定の構造を有するジヒドロベンゾオキサジン環を有する樹脂が電気特性、耐湿耐熱性、機械強度に優れ、プリント配線板用樹脂として有望であることを見出した。

【0008】 しかしながら、ジヒドロベンゾオキサジン環を有する樹脂は、難燃性、接着性がやや乏しく、プリント配線板用樹脂として十分であるとはいえない。また、硬化反応が比較的遅く、生産性が悪いといった問題点がある。

【0009】 本発明は、このような問題点を解決するためになされたものである。

【0010】

【課題を解決するための手段】 すなわち、本発明は、繊維質基材に熱硬化性樹脂を含有する熱硬化性樹脂組成物ワニスを含浸硬化してなる層と回路用金属層からなるプリント配線板用積層板において、熱硬化性樹脂組成物が (a) ジヒドロベンゾオキサジン環を有する熱硬化性樹脂と (b) ハロゲン化合物と (c) 主鎖の構造単位の一部が構造単位同志で架橋した架橋エラストマーを含有する樹脂組成物であることを特徴とするプリント配線板用積層板を提供するものである。

【0011】

【発明の実施の形態】 本発明の熱硬化性樹脂組成物に用いられるジヒドロベンゾオキサジン環を有する熱硬化性樹脂としては、ジヒドロベンゾオキサジン環を有し、ジヒドロベンゾオキサジン環の開環重合反応により硬化する樹脂であれば特に限定されない。具体的には多価フェノール、ヒドロキシル基のオルト位の少なくとも一つが

水素であるヒドロキシフェニル基又はヒドロキシフェニレン基を1分子中に合わせて2以上有する化合物（以下、多官能フェノール化合物という。）と、1級アミンとの混合物を、70℃以上に加熱したホルマリン等のホルムアルデヒド類中に添加して、70～110℃、好ましくは、90～100℃で、20分～2時間反応させ、その後、120℃以下の温度で減圧乾燥することによって得られる。

【0012】多官能フェノール化合物としては、カテコール、ヒドロキノ、レゾルシノール、ビス（2-ヒドロキシフェニル）メタン、ビス（4-ヒドロキシフェニル）メタン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、1, 1'-ビス（4-ヒドロキシフェニル）エタン、p, p'-イソプロピリデンビスフェノール、2, 2'-ビス〔4-（4'-ヒドロキシフェノキシ）フェニル〕プロパン、トリス（4-ヒドロキシフェニル）メタン、1, 1, 1'-トリス（4-ヒドロキシフェニル）エタン、フェノールノボラック樹脂、レゾール樹脂、フェノール変性キシレン樹脂、アルキルフェノール樹脂、メラミンフェノール樹脂、フェノール変性ポリブタジエン等が挙げられる。これらは特に限定するものではないが架橋点となるヒドロキシル基のオルト位が無置換であるものが硬化特性の点で望ましく、そのため例えばフェノールノボラック樹脂の場合は、オルト率が小さく、比較的分子量の小さいいわゆるランダムノボラックを用いることが好ましい。

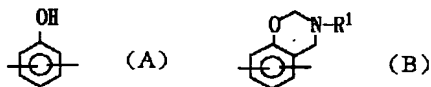
【0013】1級アミンとしては具体的にはメチルアミン、シクロヘキシルアミン、アニリン、トルイジン、アニシジンなどの置換アニリン等が挙げられる。脂肪族アミンであると、得られた熱硬化性樹脂は硬化は速いが耐熱性に劣る。アニリンのような芳香族アミンであると、得られた熱硬化性樹脂を硬化させた硬化物の耐熱性はよいが硬化が遅くなる。

【0014】ジヒドロベンゾオキサジン環を有する熱硬化性樹脂のうちで、好ましくは、1分子中に下記式

(A) で表される構造単位 (A) 及び下記式 (B) で表される構造単位 (B) を有し、各構造単位は直接に又は有機の基を介して結合しており、(A) / (B) のモル比が1/0.25～1/9であり、1分子中の構造単位 (A) の数をm、構造単位 (B) の数をnとすると、 $m \geq 1$ 、 $n \geq 1$ かつ $10 \geq m+n \geq 2$ である熱硬化性樹脂が用いられる。

【0015】

【化2】



（式中のR¹はメチル基、シクロヘキシル基、フェニル基又は少なくとも1つの炭素数1～3のアルキル基若しくはアルコキシル基で置換されたフェニル基であり、

(A) 及び (B) の芳香環の水素は (A) のヒドロキシル基のオルト位の一つを除き、炭素数1～3のアルキル基若しくはアルコキシル基又はハロゲン原子で置換されていてもよい。）

m、nが前記の範囲内にあり、構造単位 (A)、(B) 間があらかじめ適切な鎖長の基を介して安定な結合によって結合されていると硬化物の特性が良好となる。

【0016】構造単位 (A) と構造単位 (B) とは直接に又は有機の基を介して結合している。有機の基としてはアルキレン基、2価の芳香族基が挙げられる。アルキレン基の例としては、炭素数5以上の長鎖のアルキレン基、-CR²H-（式中、R²は水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、フェニル基又は置換フェニル基である。）で表されるアルキリデン基が挙げられる。置換フェニル基の置換基としてはメチル基、メトキシ基、カルボキシル基が挙げられる。また、2価の芳香族基としてはフェニレン基、キシリレン基、トリレン基が挙げられる。上記の有機の基は各構造単位間に2つ以上挿入されていてもよい。

【0017】上記熱硬化性樹脂は、(A) / (B) のモル比が好ましくは、1/0.25～1/9、更に好ましくは1/0.67～1/9である。この範囲外であると、硬化性、機械強度、耐熱性が低下することがある。

【0018】上記のジヒドロベンゾオキサジン環を有する熱硬化性樹脂は、ヒドロキシル基のオルト位の少なくとも1つが水素であるヒドロキシフェニレン基を1分子中に2以上有する化合物（以下、反応し得るヒドロキシフェニレン基を有する化合物という。）と、1級アミンとの混合物を、70℃以上に加熱したホルマリン等のホルムアルデヒド類中に添加して、70～110℃、好ましくは、90～100℃で、20分～2時間反応させ、その後、120℃以下の温度で減圧乾燥することによって得られる。この反応においては、反応し得るヒドロキシフェニレン基を有する化合物のヒドロキシル基1モルに対し、1級アミンを0.2～0.9モル及びホルムアルデヒド類を1級アミンの2倍モル以上用いることが肝要である。

【0019】反応し得るヒドロキシフェニレン基を有する化合物としては、部分的にフェノール核を有する種々の化合物を用いることができる。具体的にはフェノールノボラック樹脂、レゾール樹脂、フェノール変性キシレン樹脂、キシリレン変性フェノール樹脂、アルキルフェノール樹脂、メラミンフェノール樹脂、フェノール変性ポリブタジエン等が挙げられる。

【0020】このジヒドロベンゾオキサジン環を有する熱硬化性樹脂は、150℃以上、望ましくは170～220℃に加熱することにより、触媒や硬化剤を用いなく、副生成物を生じることなく硬化する。

【0021】本発明に用いられるジヒドロベンゾオキサジン環を有する熱硬化性樹脂は2種類以上を組み合わせ

て用いることもできる。またこれらの熱硬化性樹脂を予め 80~180℃、好ましくは 120~160℃で処理することにより、その一部を予備重合させ成形時の硬化速度や熔融粘度を調節することもできる。

【0022】本発明の熱硬化性樹脂組成物において

(a) 成分の熱硬化性樹脂に配合される (b) 成分のハロゲン化合物としては、難燃性を有するものであれば特に限定されないが、ジヒドロベンゾオキサジン環又はジヒドロベンゾオキサジン環が開環して生成するフェノール性水酸基と反応するエポキシ基などの官能基を有するものが好ましい。ハロゲンとしては臭素、塩素が好ましく用いられる。

【0023】このハロゲン化合物としては、デカブロモビフェニルオキシサイド、テトラブロモビスフェノール A (TBA)、TBA エポキシオリゴマー、TBA ポリカーボネートオリゴマー、パークロロシクロペンタデカン、クロレンド酸、塩素化パラフィン、臭素化エポキシ樹脂等がある。この中で、臭素化エポキシ樹脂、なかでもビスフェノール A 型臭素化エポキシ樹脂が好ましい。これらのハロゲン化合物は組成物総量中のハロゲン含有量が 1~30 重量%となるように配合することが好ましい。

【0024】臭素化エポキシ樹脂としては、エポキシ当量が好ましくは 180~5000、更に好ましくは 200~500 で、臭素含有量が 20~60 重量%、更に好ましくは 40~60 重量%のものが好ましく用いられ、臭素含有量が組成物総量中、2~20 重量%となるように配合することが好ましい。

【0025】このようなハロゲン化合物を配合することにより、プリント配線板用樹脂組成物としての特性を維持しながら難燃性を確保することができる。

【0026】ジヒドロベンゾオキサジン環を有する樹脂を用いたプリプレグは、プリプレグの B ステージからの硬化反応に時間を要し、生産性に制約が生じ、また、熔融粘度が高いため、多層成形時に回路埋め込み性に不都合が発生する。そこで、ジヒドロベンゾオキサジン環又はジヒドロベンゾオキサジン環が開環して生成するフェノール性水酸基と反応し、粘度が低い化合物、例えばエポキシ樹脂等を配合することにより熔融粘度が低下し、硬化反応時間が短縮される。

【0027】本発明において前記熱硬化性樹脂に配合される (c) 成分である架橋エラストマーとしては、主鎖の構造単位の一部が構造単位同志で架橋した架橋エラストマーが用いられる。エラストマーの主鎖の構造単位同志を架橋する方法としては、主鎖の構造単位の一部に反応し得る官能基を導入したエラストマー同志をラジカル重合、イオン重合、縮合、重付加、付加縮合などにより架橋する各種の方法がある。

【0028】黒化処理された銅箔面への接着強度には樹脂硬化物の靱性が重要な要素であり、十分な接着強度を

得るためには、樹脂硬化物には極限強さとともに靱性が要求される。熱硬化性樹脂組成物に上記のような架橋エラストマーを配合することにより、樹脂組成物の硬化物性を維持しながら、靱性を向上させ、黒化処理された銅箔面への接着強度を向上させることができる。

【0029】架橋されるエラストマーの種類としては、アクリロニトリル-ポリブタジエン、ポリウレタン系、ポリエステル系、ポリアミド系、酢酸ビニル系等のエラストマーが挙げられる。これらのエラストマーとしては、1 種類のモノマーからなる単独重合体、2 種類以上のモノマーからなるブロック共重合体、グラフト共重合体、ランダム共重合体及びこれらの混合物が挙げられる。これらのエラストマーのうち、特に好ましくは、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体エラストマーが用いられる。これらのエラストマーを上記のようにして架橋することにより架橋エラストマーが得られる。架橋エラストマーの粒子系は 10 nm~0.2 mm が好ましい。これら架橋構造を有するエラストマーはジヒドロベンゾオキサジン環を有する熱硬化性樹脂と混合、硬化した際、粒子の凝集が起こらない限り、選択した粒子径をそのまま維持した海島型分散構造を容易に得ることができる。

【0030】アクリロニトリル-ブタジエン共重合体エラストマーについては、エラストマー主鎖にカルボキシル基等を導入し、縮合等により架橋したものが用いられる。

【0031】架橋エラストマーの配合割合は、熱硬化性樹脂全体に対して、好ましくは 0.1~50 重量%、更に好ましくは 0.5~5 重量%である。0.1 重量%未満では靱性を向上させることが難しくなり、50 重量%を超えると機械特性が大幅に低下することがある。

【0032】本発明の熱硬化性樹脂組成物には、また、必要に応じてカップリング剤を配合することができる。ジヒドロベンゾオキサジン環を有する熱硬化性樹脂は、銅箔ピール強度、特に多層化積層板での黒化処理された銅箔面への接着強度が低いという欠点があるが、樹脂ワニス中にカップリング剤を配合することにより樹脂特性を維持しながら、銅箔ピール強度を向上させることができる。カップリング剤としては、シランカップリング剤が好ましく、特に尿素シラン、フェニルアミノシランが良好である。配合量は樹脂組成物中、好ましくは 0.1~2 重量%、更に好ましくは 0.1~0.5 重量%である。

【0033】また、本発明で用いられる熱硬化性樹脂組成物には、硬化反応をは早めるために、硬化剤、硬化促進剤を配合することができる。硬化剤、硬化促進剤は、少ない配合量で硬化時間を短縮し、硬化物の物性に影響を与えず、なおかつ、シェルフライフが長く維持できるものが用いられる。

【0034】硬化剤としては、好ましくはノボラック樹

脂、更に好ましくはフェノールノボラック樹脂が挙げられる。また、ジシアンジアミドも好ましく用いられる。硬化剤の配合量は樹脂組成物中、好ましくは0.1~30重量%、更に好ましくは0.5~15重量%である。

【0035】硬化促進剤としては、好ましくはイミダゾール類、アミン類が挙げられる。配合量は樹脂組成物中、好ましくは0.1~2重量%、更に好ましくは0.1~0.5重量%である。

【0036】また、上記組成物には必要に応じて、充填材、強化繊維、離型剤、着色剤、接着剤、相溶化剤等を添加することもできる。

【0037】本発明の熱硬化性樹脂組成物を用いてプリプレグを製造するには、まず、樹脂組成物をメチルエチルケトン、2-エトキシエタノール、DMF、あるいはこれらの混合物等の溶媒に溶解させて熱硬化性樹脂組成物ワニスとする。この熱硬化性樹脂組成物ワニスを紙、ガラス布、ガラス不織布、合成繊維の織布、不織布等の繊維質基材に含浸し乾燥するとプリプレグが得られる。

【0038】本発明のプリント配線板用積層板は、一般のプリント配線板用積層板と同様に上記のプリプレグと金属箔を所要枚数重ね、鏡板で挟み多段プレスにて熱圧成形することにより得られる。成形圧力は、10~80 kgf/cm² (0.1~7.8 MPa) で、温度は120~250℃で行われ、好ましくは減圧下で行われる。

【0039】

【実施例】以下、本発明の実施例及びその比較例によって本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0040】実施例1

(1) フェノールノボラック樹脂の合成

フェノール1.9 kg、ホルマリン (37%水溶液) 1.0 kg、しゅう酸4 gを5リットルフラスコに仕込み、還流温度で6時間反応させた。引き続き、内部を666.1 Pa以下に減圧して未反応のフェノール及び水を除去した。得られた樹脂は軟化点84℃ (環球法)、3~多核体/2核体比82/18 (ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによるピーク面積比) であった。

【0041】(2) ジヒドロベンゾオキサジン環の導入
上記により合成したフェノールノボラック樹脂1.70 kg (ヒドロキシル基16mol相当) をアニリン0.93 kg (10mol相当) と混合し80℃で5時間攪拌し、均一な混合溶液を調製した。5リットルフラスコ中に、ホルマリン1.62 kgを仕込み90℃に加熱し、ここへノボラック/アニリン混合溶液を30分間かけて少しずつ添加した。添加終了後30分間、還流温度に保ち、然る後に100℃で2時間666.1 Pa以下に減圧して縮合水を除去し、反応し得るヒドロキシル基の71%がジヒドロベンゾオキサジン化された熱硬化

性樹脂を得た (m=3、n=7)。

【0042】なお、反応し得るヒドロキシル基量は下記のようにして算出したものである。

【0043】上記(1)により合成したフェノールノボラック樹脂1.70 kg (ヒドロキシル基16mol相当) をアニリン1.4 kg (16mol相当)、ホルマリン2.59 kgと同様に反応させ、反応し得るヒドロキシル基の全てにジヒドロベンゾオキサジン環が導入された熱硬化性樹脂を合成した。過剰のアニリンやホルマリンは乾燥中に除かれ、この熱硬化性樹脂の収量は3.34 kgであった。これは、フェノールノボラック樹脂のヒドロキシル基のうち14molが反応し、ジヒドロベンゾオキサジン化したことを示している。

【0044】このことから、上記(2)において得られた熱硬化性樹脂は、反応し得るヒドロキシル基の14molのうち10mol (=71%) がジヒドロベンゾオキサジン化したものであると推定される。

【0045】(3) プリント配線板用基板の製造

上記合成した熱硬化性樹脂に対し、ビスフェノールA型臭素化エポキシ樹脂 (エポキシ当量40、臭素含有量48重量%)、硬化剤としてジシアンジアミド、カップリング剤としてフェニルアミノシラン、架橋エラストマーとして、二重結合の一部を架橋させた、粒子径70 nmのアクリロニトリル-ブタジエン共重合体 (日本合成ゴム株式会社製商品名XER-91、アクリロニトリル含量20重量%) を表1に示す配合で、MEK、2-エトキシエタノール、DMFの混合溶媒 (混合比6:2:2) で希釈したワニスを、厚み100 μm、200 μmのガラスクロスに含浸し、乾燥機にて溶媒を揮発させ、それぞれ樹脂分56重量%、42重量%のプリプレグを得た。

【0046】この200 μmのガラスクロスのプリプレグを4枚重ね、その外層に35 μmの電解銅箔を積層し、ステンレス鏡板を用い、175℃、30 kgf/cm²の条件で90分加熱加圧し、0.8 mmの銅張積層板を得た。この銅張積層板に回路化加工 (黒化処理) を行い、100 μmのガラスクロスのプリプレグを上下に配置し、その外層に35 μmの電解銅箔を積層し、ステンレス鏡板を用い、175℃、30 kgf/cm²の条件で90分加熱加圧し、4層板を得た。この積層板の特性を他の実施例とともに表2に示す。

【0047】

【表1】

品名	配合量(重量部)
熱硬化性樹脂	80.0
臭素化エポキシ樹脂	20.0
硬化剤	1.0
カップリング剤	0.25
架橋エラストマー	2.0

【0048】

【表2】

	ガラス転移 温度(°C)	内層銅箔 ピール強度** (KN/m)	吸水率** %	難燃性**	耐湿 耐熱性** (hr)	耐電食性** (hr)
実施例1	165	0.7	0.55	V-0	10	2000
実施例2	165	0.8	0.58	V-0	10	2000
実施例3	155	0.8	0.58	V-0	10	1800
実施例4	160	0.7	0.60	V-0	10	1900
比較例1	165	0.3	0.55	V-0	15	2200
比較例2	160	0.7	0.55	V-1	10	2000

*1 120℃-水蒸気圧1.2気圧下で10時間処理後

*2 UL-94に準じる

*3 120℃-水蒸気圧1.2気圧下で処理し、260℃のはんだ槽に20秒浸漬したとき、異常を示さない処理時間

*4 穴径0.4mm、壁間0.3mmのスルーホール間に印加電圧50Vを加え、温度85℃、湿度85%の雰囲気下で処理し、絶縁抵抗値が10⁸Ω以下となるまでの時間

*5 90度方向引き剥し

実施例2

(1) フェノールノボラック樹脂の合成

フェノール1.90kg、ホルマリン(37%水溶液)1.15kg、しゅう酸4gを5リットルフラスコに仕込み、実施例1と同様にフェノールノボラック樹脂を合成した。得られた樹脂は軟化点89℃(環球法)、3~多核体/2核体比89/11(ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによるピーク面積比)であった。

【0049】(2) ジヒドロベンゾオキサジン環の導入以下実施例1と同様にジヒドロベンゾオキサジン環を導入した。得られた熱硬化性樹脂は、フェノールノボラック樹脂の反応し得るヒドロキシル基75%にジヒドロベンゾオキサジン環が導入されたものであった。

【0050】(3) プリント配線板用基板の製造実施例1と同様に銅張積層板を製造した。特性を表2に示す。

【0051】実施例3

キシリレン変性フェノール樹脂(三井東圧化学株式会社

製商品名ミレックスXL-225-3L)1.70kg(ヒドロキシル基10mol相当)、アニリン0.52kg(5.6mol)、ホルマリン0.91kgの配合で、実施例1と同様に、ジヒドロベンゾオキサジン環が導入された熱硬化性樹脂を合成した。

【0052】更に、実施例1と同様に銅張積層板を製造した。特性を表2に示す。

【0053】実施例4

アニリンに代えて、アニリン0.70kgとトルイジン0.27kgの混合物を用い、以下実施例1と同様にジヒドロベンゾオキサジン環が導入された熱硬化性樹脂を得た。得られた熱硬化性樹脂は、フェノールノボラック樹脂の反応し得るヒドロキシル基の71%にジヒドロベンゾオキサジン環が導入されたものであった。

【0054】更に、実施例1と同様に銅張積層板を製造した。特性を表2に示す。

【0055】比較例1

実施例1と同様な熱硬化性樹脂に、エラストマーを添加せず、実施例1と同様な構成で銅張積層板を製造した。特性を表2に示す。

【0056】比較例2

実施例1と同様な熱硬化性樹脂に、ビスフェノールA型臭素化エポキシ樹脂を添加せず、実施例1と同様な構成で銅張積層板を製造した。特性を表2に示す。

【0057】

【発明の効果】本発明のプリント配線板用積層板は、難燃性を有し、高Tg、高耐湿耐熱性、高信頼性、高接着強度と優れた特性を有し、その工業的価値は極めて大である。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 61/14	LMR		C 0 8 L 61/14	LMR
	LMU			LMU
61/34	LNW		61/34	LNW
101/00			101/00	

THIS PAGE LEFT BLANK